第20講　酸化還元②

1　酸化還元

⑷　酸化還元反応

c　当量点での量的関係

当量点では酸化剤が得た電子の物質量と還元剤が失った電子の物質量が一致する。

酸化剤が得た電子の物質量＝還元剤の失った電子の物質量

これは

酸化剤の物質量×価数＝還元剤の物質量×価数

と表すことができる。

＊酸化剤（還元剤）の価数とは，酸化剤（還元剤）1 mol が得る（失う）電子の物質量のことである。

半反応式から判断するとよい。

☆酸化還元反応を利用したのが，電池電気分解である。電気化学に入る前にしっかり復習しておこう。

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第20講　演習問題

1　次の文章を読み，問(1)～問(4)に答えよ。原子量　H：1.00　C：12.0　O：16.0

医療用のオキシドールに含まれる過酸化水素水の濃度を次の操作で求めた。

〔操作Ⅰ〕

まず，過マンガン酸カリウム水溶液の正確な濃度を次の操作で求めた。純粋なシュウ酸二水和物の結晶($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)6.30gを純水に溶解し，メスフラスコを用いて1Lの水溶液を調製した。このシュウ酸水溶液10.0mLを正確にホールピペットでコニカルビーカーにとり，純水を約20 mL加え，①さらに希硫酸を加えて酸性とした。この混合溶液を約70℃に加温した後，過マンガン酸カリウム水溶液を，ビュレットを用いて少しずつ滴下し，その都度よく振り混ぜた。10.00mL加えたところで，②滴定は終点に達した。

〔操作Ⅱ〕

続いて〔操作Ⅰ〕で濃度が決定された過マンガン酸カリウム水溶液を用いて，オキシドールに含まれる過酸化水素水の濃度を求めるために，次の実験を行った。

100mLのメスフラスコにオキシドール10.0mLを正確にホールピペットでとり，純水を加えて100mLとした。この溶液10.0mLを正確にホールピペットでとり，コニカルビーカーに入れて，希硫酸を適量加えた。この溶液に過マンガン酸カリウム水溶液を，ビュレットを用いて少しずつ滴下し，その都度よく振り混ぜた。20.00mL加えたところで，滴定は終点に達した。

(1)　下線部①において硫酸のかわりに塩酸を用いることはできない。この理由を答えよ。

(2)　下線部②における滴定の終点は，どのような変化で判断できるか。簡潔に説明せよ。

(3)　過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求めよ。

(4)　オキシドールに含まれる過酸化水素水のモル濃度を有効数字3桁で求めよ。

©RECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

2　下記の滴定に関する記述を読んで，問いに答えよ。

濃度未知の過酸化水素水10.0mLを(　ア　)を用いて正確にとり，三角フラスコに入れた。そこに，(a)ヨウ化カリウムの硫酸酸性水溶液を過剰量加えて栓をし，しばらく放置するとヨウ素が生成した。次に，この溶液の滴定を，あらかじめ(　イ　)に入れておいた0.10mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて開始した。溶液の色がうすくなったところで, 指示薬として(　ウ　)を数滴加えると(　エ　)色になった。さらに滴定を続けると，滴定の終点までに要した0.10mol/Lのチオ硫酸ナトリウム水溶液は，全量で16.0mLであった。この反応において，チオ硫酸イオンは次のように変化する。

$$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

問1　(　ア　)〜(　エ　)に入れるべき最も適切な器具，試薬および色を下記のうちから選び，数字で答えよ。

(　ア　)および(　イ　)の選択肢

(1)　こまごめピペット　(2)　ビュレット　(3)　ホールピペット

(4)　メスシリンダー　(5)　メスフラスコ　(6)　メートルグラス

(　ウ　)の選択肢

(7)　過マンガン酸カリウム水溶液　(8)　シュウ酸水溶液

(9)　デンプン水溶液　(10)　フェーリング液　(11)　メチルオレンジ溶液

(　エ　)の選択肢

(12)　無　(13)　黄　(14)　橙黄　(15)　青紫　(16)　黒

問2　下線部(a)で栓をする理由について20字以内で説明せよ。

問3　過酸化水素水のモル濃度〔mol/L〕はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

©RECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

3　次の記述を読んで，問いに答えよ。

化学的酸素要求量(COD，chemical oxygen demand)は，水中の有機物を酸化分解するのに必要とされる酸素の量である。CODの測定法の1つは，次のとおりである。

まず試料水中に含まれる有機物を，過剰の過マンガン酸カリウムの硫酸酸性水溶液を加えて酸化する。次に，加えた過マンガン酸カリウムと過不足なく反応するシュウ酸ナトリウムを加える。未反応のシュウ酸ナトリウムをさらに過マンガン酸カリウム水溶液で滴定することにより，有機物の酸化に要した過マンガン酸カリウムの量が求められる。

この過程における過マンガン酸イオンおよびシュウ酸イオンの反応をe^-を含むイオン反応式で書くと，

過マンガン酸イオンの反応：[　ア　]　(1)　　シュウ酸イオンの反応：[　イ　]　(2)

となる。したがって，式(1)および(2)より，過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムの反応は，式(3)のように表すことができる。

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O \quad (3)$$

一方，酸素分子の反応はe^-を含むイオン反応式で書くと，

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \quad (4)$$

となる。式(1)と(4)との比較から，試料水中の有機物の酸化に要した過マンガン酸カリウムの物質量を酸素の物質量に換算し，COD〔mg/L〕(試料水1L中に含まれる有機物を酸化するのに必要な酸素の質量〔mg〕)を算出する。試料水AのCODを求めるため，次の1～4の操作を行った。ただし，試料水Aには還元性を示す無機化合物は存在しないものとする。

1. コニカルビーカーに試料水Aを正確に50mLとり，6.0mol/Lの硫酸水溶液を5.0mL加えた。
2. 2.0×10^{-3}mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液10mLを[ウ]を用いて正確に量りとり，1のコニカルビーカーに加え，30分間沸騰させた。反応後，過マンガン酸カリウムの色は消えていなかった。
3. 2の溶液の温度を60～80℃とし，5.0×10^{-3}mol/Lのシュウ酸ナトリウム水溶液を正確に10mL加えて振り混ぜると，過マンガン酸カリウムの色が消えた。
4. [エ]に入れた2.0×10^{-3}mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液で，3の溶液を滴定したところ，終点(水溶液が淡[オ]色を呈する)までに1.50mLを要した。

問1　文中の[ア]，[イ]には適切なイオン反応式を，[ウ]，[エ]には適切な器具名を，[オ]に適切な色を記入せよ。

問2　試料水AのCOD〔mg/L〕はいくらか。有効数字2桁で答えよ。

問3　次の化合物(a)～(e)のうち，試料水に含まれると過マンガン酸カリウムにより酸化され，CODの測定値に影響を及ぼすものすべてを記号で答えよ。

(a)　硫酸鉄(Ⅱ)　(b)　硝酸鉄(Ⅲ)　(c)　過酸化水素　(d)　硫酸ナトリウム

(e)　ミョウバン(硫酸カリウムアルミニウム十二水和物)

ⒸRECRUIT HOLDINGS

本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第20講　確認テスト

1　シュウ酸二水和物$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$（分子量126）0.630gを取り，水に溶かして100mLとした。この水溶液10.0mLをコニカルビーカーに量り取り，ここへ6mol/L希硫酸10mLを加えて70℃に温めた。次に，この溶液に濃度不明の過マンガン酸カリウム水溶液をビュレットから滴下していったところ，溶液が無色から淡赤色になるまで平均で20.0mLを要した。この過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度を求めよ。

㋐　0.0100　　㋑　0.0125　　㋒　0.0140　　㋓　0.0200　　㋔　0.0250

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第20講　演習問題

1
(1)　塩酸は還元剤として過マンガン酸カリウムと反応し，正確な滴定を行うことができないため。
(2)　滴下した過マンガン酸カリウムの赤紫色が消えずに残る点。
(3)　0.0200mol/L
(4)　1.00mol/L

2
問1　ア：(3)　イ：(2)　ウ：(9)　エ：(15)
問2　空気中の酸素が溶解するのを防ぐため。
問3　8.0×10^{-2}mol/L

3
問1　［ア］　$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$
［イ］　$C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2 + 2e^-$
［ウ］　ホールピペット
［エ］　ビュレット
［オ］　赤
問2　2.4mg/L
問3　a，c

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。

第20講　確認テスト

1　㋐

【解説】

はかり取ったシュウ酸二水和物は

$$\frac{0.630}{126}=0.005\text{mol}$$

であり，このうち$\frac{10}{100}$を実験に使用した。

過マンガン酸カリウム水溶液の濃度を$x$mol/L とすると，シュウ酸は2価の還元剤，過マンガン酸カリウムは5価の酸化剤であるため（半反応式を書いてみよう），

$$0.005\times\frac{10}{100}\times2=x\times\frac{20.0}{1000}\times5$$

$$x=0.0100\text{mol/L}$$

※硫酸は「硫酸酸性」のために使用しており，酸化還元反応には関与しないことに注意しよう。

ⒸRECRUIT HOLDINGS
本サービスに関する知的財産権その他一切の権利は著作権者に帰属します。
また本サービスに掲載の全部または一部につき無断複製・転載を禁止します。